

GRIPPING MATERIAL FOR EXHAUST EMISSION CONTROL DEVICE

Patent number: JP7286514
Publication date: 1995-10-31
Inventor: SASAKI TOSHIAKI; others: 03
Applicant: MITSUBISHI CHEM CORP
Classification:
- international: F01N3/28; C04B30/02
- european:
Application number: JP19940077639 19940415
Priority number(s):

Abstract of JP7286514

PURPOSE: To avoid the embrittlement of alumina fibers at a high temperature and eliminate a necessity of combustion and removal works of organic binder, etc., by using a blanket which has high strength consisting of the alumina fibers having low shot content and mullite composition, and is needle-punched as a gripping material.

CONSTITUTION: A catalyst gripping material which is provided between a catalyst casing and a honeycomb type catalyst stored in the casing is constituted by a blanket which is composed by accumulating alumina fibers having fiber tensile strength of 150-400kg/mm², content of shot having diameter of 45μm or more of 5 weight % or less, and weight ratio of Al₂O₃/SiO₂ of 70/30-74/26 and orienting a part of the fiber in the longitudinal direction for the accumulated surface by needle-punching. Degree of crystallinity of the alumina fiber is 0-10%. Such a gripping material is wound tightly on the whole periphery of the honeycomb type catalyst, and the catalyst is gripped in the casing due to the restoration force of the gripping material after it is stored in the catalyst casing.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Patent Abstracts of Japan

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-286514

(43) 公開日 平成7年(1995)10月31日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
F 0 1 N 3/28	3 1 1 N			
C 0 4 B 30/02	Z A B			

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-77639

(22) 出願日 平成6年(1994)4月15日

(71) 出願人 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72) 発明者 笹木 利明

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 栗田 満

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地 三
菱化成株式会社総合研究所内

(72) 発明者 細井 久孝

新潟県上越市福田町1番地 三菱化成株式
会社直江津工場内

(74) 代理人 弁理士 長谷川 暁司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 排ガス浄化装置用把持材

(57) 【要約】

【構成】 単繊維引張強度が150~400kg/mm²、直径45μm以上のショットの含有率が5重量%以下、かつAl₂O₃/SiO₂ (重量比) = 70/30~74/26であるアルミナ繊維を積層し、かつニードルパンチングによりその繊維の一部を積層面に対して縦方向に配向させてなるブランケットで構成したことを特徴とする排ガス浄化装置用把持材。

【効果】 本発明によれば、長期間の使用においても繊維の劣化が起こりにくく、長期的に安定な把持力を発揮する把持材を得ることができる。 10

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単繊維引張強度が $150 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ 、直径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%以下、かつ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ （重量比） $=70/30 \sim 74/26$ であるアルミナ繊維を積層し、かつニードルパンチングによりその繊維の一部を積層面に対して縦方向に配向させてなるブランケットで構成したことを特徴とする排ガス浄化装置用把持材。

【請求項2】 アルミナ繊維の結晶化度が $0 \sim 10\%$ であることを特徴とする請求項1に記載の排ガス浄化装置用把持材。

【請求項3】 触媒ケーシングとその内部に收容されているハニカム型触媒との間隙に、請求項1又は2記載の把持材を介装してなる内燃機関の排ガス浄化装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は内燃機関の排ガス浄化装置に用いる触媒把持材に関するものであり、特にハニカム型触媒を触媒ケーシング内に保持するための把持材に関する。

【0002】

【従来の技術】 内燃機関の排ガス中に含まれる窒素酸化物を除去するために、排ガスの流路に触媒ケーシング内にハニカム型触媒を收容した浄化装置を設置することが行われている。自動車ではマフラーを触媒ケーシングとし、マフラー内部にセラミック製触媒を收容して浄化装置としている。このハニカム型触媒をマフラー内に安定に保持させるために、セラミック繊維又はセラミック繊維中に熱膨張性鉍物片を分散させ、有機バインダー等で固めた成形体（以下、鉍物含有成形体）を把持材として用いることが提案されている（特開平1-240715号公報参照）。

【0003】 これらの把持材に使用されるセラミック繊維としてはシリカ繊維、アルミナ-シリカ繊維、石棉繊維、ガラス繊維、ジルコニア-シリカ繊維等が知られている。ディーゼルエンジンでは排ガス中に多量のすすを含んでいるため、マフラー部で一旦このすすを集塵した後、マフラー内で高温加熱処理することですすの燃焼および除去をおこなっている。そのためハニカム型触媒や把持材は $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の高温にさらされることになる。このような高温下では、従来の把持材に使用されているセラミック繊維では、結晶粒の発生、結晶成長による繊維の脆化が起り、把持能力の低下する恐れがあった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は高温下においても繊維の脆化が起きず、有機バインダー等を燃焼除去する手間のかからないハニカム型触媒の把持材を提供することを目的とする。

【0005】

2

【課題を解決するための手段】 本発明は、強度が大きくかつショット含有率の少ないムライト組成のアルミナ繊維からなるニードルパンチングを施したブランケットを把持材として用いると、復元力に優れかつ劣化が起りにくいとの知見に基づいて達成されたものである。本発明について詳細に説明すると、本発明の把持材はアルミナ繊維の積層体からなる。積層体を構成するアルミナ繊維は、その繊維長、繊維径は特に限定されないが、通常、繊維長は $20 \sim 200 \text{ mm}$ 、繊維径は $1 \sim 40 \mu\text{m}$ 、好ましくは $2 \sim 20 \mu\text{m}$ である。この繊維は、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 重量比（以下、 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ という） $=70/30 \sim 74/26$ のムライト組成であることが必要である。 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ が上記範囲外のアルミナ繊維では、高温時の結晶化および結晶成長による繊維の劣化が早く、長期の使用に耐えられない。

【0006】 本発明で用いるムライト組成のアルミナ繊維は、結晶化度が $0 \sim 10\%$ であるのが好ましい。ここで、結晶化度とは 1300°C で4時間焼成して完全に結晶化したムライトのCuK α 線によるX線回折における $2\theta = 26.3^\circ$ に発現するピークの強度に対する、ムライト組成アルミナ繊維の $2\theta = 26.3^\circ$ のピーク強度を百分率（%）で表したものである。ムライト組成のアルミナ繊維は他の組成のアルミナ繊維に比べ、高温に加熱した時、結晶粒が発生しにくい、特に結晶化度が $0 \sim 10\%$ と低結晶性のムライト組成アルミナ繊維は、結晶成長の核となる結晶が少ないため、 $800 \sim 1000^\circ\text{C}$ の加熱によっても繊維の劣化が生じにくい。

【0007】 本発明に用いるアルミナ繊維の単繊維引張強度は、 $150 \sim 400 \text{ kg/mm}^2$ である。 150 kg/mm^2 に満たないと把持具としての十分な面圧が得られない。単繊維引張強度は大きいほど把持材の強度が大きくなるので好ましいが、 400 kg/mm^2 を超えると繊維がしなやかさを欠き、把持材はもろくなる。また、本発明で使用するアルミナ繊維は、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%以下である。粒径 $45 \mu\text{m}$ に満たないショットは、把持材内に存在しても復元力等に影響は与えないが、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットは、それをてこの支点とする繊維の切断を起し、把持材の復元力を損う。また、粒径 $45 \mu\text{m}$ 以上のショットの含有率が5重量%をこえると、把持材の比重を部分的に増大させ、熱伝導率等が不均一となり、ハニカム型触媒を均一に把持できなくなる。

【0008】 アルミナ繊維を積層したブランケットは、一般に知られているブランケットの製造法により製造することができ、例えば、オキシ塩化アルミ等のアルミナ源、シリカゾル等のシリカ源、ポリビニルアルコール等の有機バインダー及び水を混合後、紡糸して得られたアルミナ繊維前駆体を積層したシートにニードルパンチングを施した後、 $1000 \sim 1300^\circ\text{C}$ で焼成することにより得られる。

50

3

【0009】ニードルパンチングを施すことにより、シート内のアルミナ繊維前駆体の一部がシートを貫通して縦方向に配向してシートを緊縛するため、シートの嵩比重を高めることができ、また、層間の剥離、層間のずれを防止することができる。ニードルパンチングの密度は通常1～50打/cm²であり、ニードルパンチングの密度を変化させることにより、ブランケットの嵩比重や強度を調節することができる。(特開昭62-17060号公報参照)

本発明の把持材を用いてハニカム型触媒を触媒ケーシング内に把持するには、例えば、ハニカム型触媒の全周に、把持材を均一な厚さとなるようにきつく巻きつけ、触媒ケーシング内に収容して、把持材の復原力によりケーシング内壁に密着して固定されるようにすればよい。

【0010】

【実施例】次に、実施例により本発明を具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例によって限定されるものではない。

実施例1

800℃、24時間の加熱による繊維の劣化をみるた

4

め、表-1に示す性質を有し、繊維径約4μm、45μm以上のショットを4%含有する繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケット25gを水1.5lに分散させ、家庭用ミキサーで所定時間解繊し、30分放置後、沈降体積を測定した。繊維が劣化すると、解繊により繊維は折れて短くなり、沈降体積は小さくなるので、熱処理前後の沈降体積を比較すると、熱処理による劣化の程度が分る。結果を表-1に示す。

【0011】比較例1

表-1に示す性質を有し、繊維径約4μmの繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケットを用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0012】比較例2

表-1に示す性質を有し、繊維径約3μmのセラミック繊維からなり、ニードルパンチングを施したブランケットを用いた他は実施例1と同様に行った。結果を表-1に示す。

【0013】

【表1】

表-1

	纖 維				熱 処 理	沈 降 体 積 (cm ³ / ℓ)				
	Al ₂ O ₃ /SiO ₂	結 晶 化 度 (%)	45μm以上の ショットの含有率 (重量%)	単 纖 維 引張強度 (kg/mm ²)		解纖時間 (sec)				
						30	60	90	120	150
実施例 1	72 /28	0	4	200	前	72	64	62	60	54
					後	74	64	68	60	56
比較例 1	95 /5	0	2	80	前	32	19	16	15	14
					後	23	14	9	9	9
比較例 2	50 /50	0	25	200	前	64	58	56	54	52
					後	58	48	46	44	38

【0014】表-1より、単繊維引張強度が150kg/mm²に満たない繊維では、熱処理を施す前においても沈降体積が小さく、繊維が折れ易いことが分かる。また、単繊維引張強度が150kg/mm²以上であっても、45μm以上のショットの含有率が5重量%を超えると、熱処理を施すと折れの発生が顕著であることが分かる。

【0015】実施例2

実施例1と同じ繊維からなり、面密度0.160g/cm²であるニードルパンチングが施されているブランケットから、縦50×横50(mm)の直方体の試料片を切り出して、高温と低温のくりかえしによる面圧の変化、即ち、把持力の変化を調べるためのサイクル試験を行った。面密度は密度×厚さで算出される値である。結果を表-2に示す。

【0016】サイクル試験

1. 室温において、試料片を厚み方向に4.6mmまで

圧縮し、面圧を測定する。

2. 次に、該試料片の厚みを4.9mmまで拡張しながら、試料片の中央部が800℃になるよう加熱する。試料片の中央部が800℃になった時点で面圧を測定する。

3. 面圧を測定しながら、800℃で1時間保持する。

4. 該試料片の厚みを4.6mmまで圧縮しながら、放冷する。

5. 1～4を1サイクルとし、3回くりかえす。

【0017】比較例3

ハニカム型触媒の把持材として市販されている鉍物含有成形体を用いてサイクル試験を行った。なお、鉍物含有成形体は面密度0.278g/cm²のセラミック繊維を厚さ約4mmに圧縮してなるものである。加熱によって、成形体内の有機バインダーが焼失し、厚さ方向に20mm程度まで膨張し、把持力を示すようになる。従って、1サイクル目の室温では、成形体はクリアランスよ

5

りも小さいので、面圧を生じない。結果を表-2に示す。

【0018】

【表2】

6

表-2

	面密度 g/cm ²	温 度 ／ 厚み	面 圧 (kg/cm ²)		
			1 サイクル	2 サイクル	3 サイクル
実施例2	0.160	室 温/4.6mm	1.88	1.85	1.77
		800℃/4.9mm	1.29→1.29	1.16→1.16	1.10→1.10
比較例3	0.278	室 温/4.6mm	——	1.80	1.73
		800℃/4.9mm	2.56→0.29	0.11→0.00	0.00→0.00

【0019】表-2中、800℃における面圧の値は、左側が最高値、右側が降温直前の値を示す。表-2より、本発明の把持材では、加熱、冷却をくり返しても十分な面圧を示し、把持力を維持することができるが、鉤物含有成形体では、加熱、冷却をくり返すと、成形体内の繊維が劣化し、2サイクル目以降、800℃では面圧を示さなくなり、把持力がなくなっていることが分かる。

【0020】実施例3

実施例1と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800℃で24時間熱処理して、面密度0.160g/cm³のブランケットを得た。このブランケットから、縦50×横50(mm)の直方体の試料片を切り出し、室温において、厚さ方向に圧縮し、厚さを4.6mmと4.9mmとに交互に増減させ、面圧を測定した。1回の増減を1セットとし、10セット行った。結果を表-3に示す。

【0021】実施例4

表-3に示す性質を有し、繊維径が約4μmである繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケ

ットを800℃で24時間熱処理した。このブランケットを用いた他は、実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0022】比較例4

比較例1と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800℃で24時間熱処理したものを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

20 【0023】比較例5

比較例2と同一の繊維からなり、ニードルパンチングが施されているブランケットを800℃で24時間熱処理したものを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0024】比較例6

比較例3と同一の鉤物含有成形体を800℃で24時間熱処理したものを用いた他は実施例3と同様に行った。結果を表-3に示す。

【0025】

【表3】

表-3

	織 維				厚 さ	面 圧 (k g / c m ²)									
	Al ₂ O ₃ / SiO ₂	結晶化度 (%)	粒径45μm以上のゾットの含有率 (重量%)	単 織 維 引張強度 (kg/mm ²)		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
実施例 3	72 / 28	0	4	200	4.6mm	2.92	2.43	2.31	2.27	2.22	2.21	2.16	2.12	2.12	2.07
					4.9mm	1.27	1.18	1.15	1.12	1.09	1.08	1.05	1.04	1.02	1.00
実施例 4	72 / 28	100	4	150	4.6mm	2.10	1.68	1.59	1.53	1.49	1.46	1.44	1.43	1.41	1.39
					4.9mm	0.81	0.75	0.72	0.70	0.68	0.66	0.64	0.67	0.64	0.63
比較例 4	95 / 5	0	2	80	4.6mm	1.49	1.23	1.19	1.14	1.11	1.09	1.08	1.06	1.04	1.04
					4.9mm	0.56	0.52	0.49	0.47	0.46	0.45	0.44	0.43	0.42	0.41
比較例 5	50 / 50	0	25	200	4.6mm	1.39	1.10	1.01	0.98	0.94	0.91	0.88	0.87	0.86	0.85
					4.9mm	0.47	0.41	0.38	0.36	0.36	0.34	0.33	0.32	0.32	0.31
比較例 6	鉾 物 含 有 成 形 体				4.6mm	0.61	0.60	0.59	0.59	0.60	0.59	0.58	0.57	0.57	0.58
					4.9mm	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

【0026】表-3から、1セット目の厚さ4.6mm 50 のときの面圧が高く、かつ厚さの増減をくり返しても面

7

圧の低下が少ないものが、繊維の復元力が高く、把持材に適する。

【0027】

8

【発明の効果】本発明によれば、長期間の使用においても繊維の劣化が起こりにくく、長期的に安定な把持力を発揮する把持材を得ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 荘司 守

新潟県上越市福田町1番地 三菱化成株式
会社直江津工場内

10